Über den Einfluss des

Prozentgehaltes und der Temperatur

auf das

Brechungsvermögen von reinen Zuckerlösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Enno Matthiessen

aus Rostock i. M.

ACAD. MED. BAS.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Professor Dr. phil. et med. Ludwig Matthiessen.

Seinen teuren Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0170

Einleitung.

Schon seit dem Beginn der Zuckerindustrie hat die optische Untersuchung des Zuckers zum Zweck der Ermittelung des Prozentgehaltes von Lösungen und der Nutzbarkeit der bei der Zuckerfabrikation verwandten Materialien eine Hauptrolle gespielt. So ist es vor allen die Drehung der Polarisationsebene von durchgehendem polarisierten Lichte, welche als eine dem Rohrzucker spezifische Eigenschaft sowohl früher als auch noch heute der Zuckerindustrie Mittel an die Hand giebt, sowohl nur brauchbare Stoffe zur Fabrikation zu übernehmen und dieselben je nach dem Grade ihrer Brauchbarkeit zu entgelten, als auch indirekt günstig auf den Produzenten einzuwirken, indem sie ihn zwingt, einerseits durch eingehende Zuchtwahl nur Rübenarten zu ziehen, welche einen möglichst hohen Zuckerertrag liefern, andrerseits aber auch durch Düngung, rationellere Bodenbearbeitung und sonstige geeignete Mittel den Zuckerertrag seiner Felder zu heben. Wir sehen also, dass hierdurch auch ein indirekter Nutzen für den Ackerbau, insbesondere ein Antrieb zur rationelleren Bewirtschaftung verursacht wird.

Das optische Brechungsvermögen von Zuckerlösungen zur Ermittelung ihres Prozentgehaltes in Anwendung zu bringen, ist bereits von mehreren Seiten in Vorschlag gebracht worden. So wurde im Jahre 1887 von Professor Alexander Müller in Berlin[1] vorgeschlagen, das Abbe'sche Refraktometer zu diesen Untersuchungen anzuwenden. Leider aber hat diese Art der Prozentierung für die Praxis keinen nützlichen Hintergrund

[1] Zeitschrift für Zuckerrüben-Industrie, Berlin, Jahrgang 1885 p. 50.

finden können, da das Brechungsvermögen eine nicht dem Zucker allein, sondern allen Körpern in geringerem oder stärkerem Masse zukommende Eigenschaft ist. Da aber der Rohzucker erst mit verschiedenen Reagentien (Bleiessig etc.) zur Klärung versetzt werden muss, um optisch untersucht werden zu können, so würden diese Klärungsmittel den Brechungsindex in hohem Grade beeinflussen. Nichtdestoweniger bietet die Untersuchung der Brechungsindices von reinen Zuckerlösungen soviel des optisch Interessanten, dass es sich der Mühe lohnt, dieselben zum Gegenstande wissenschaftlicher Untersuchungen zu machen. Die nachfolgende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1897 bis Januar 1898 im Physikalischen Institute zu Rostock ausgeführt.

§ 1. **Beobachtungsmethode und angewandte Apparate.** Der zu Lösungen verwendete Krystallzucker ist durch die hiesige Zuckerfabrik von der Raffinerie „Gebr. Burckardt-Magdeburg“ bezogen worden. Der in den Zuckerfabriken gewonnene Rohzucker wird daselbst durch heissen Dampf von den noch anhaftenden Syrupteilchen befreit (gedeckt), dann geschmolzen, durch Knochenkohle filtriert, geklärt und im Vakuum zu kleinen Krystallen eingedampft, die deutlich die rhombische Krystallform des Zuckers zeigen. Der Zucker wurde in mit Glasstöpseln verschliessbaren Gläsern aufbewahrt, zur leichteren Auflösung in Porzellanmörsern feingerieben, nochmals im Exsikkator getrocknet und dann baldmöglichst verwendet. Die Lösungen beziehen sich auf Prozente „in Hundert“ und wurden von 0 bis 60 Prozent auf kaltem Wege, d. h. in Zimmertemperatur, dargestellt, um keinen chemischen Umsetzungen durch Kochen ausgesetzt zu sein. Eine 70prozentige Lösung wurde im Wasserbade von ca. 95° C. hergestellt. Eine 75procentige Lösung, welche ebenfalls im Wasserbade hergestellt wurde, war selbst bei 35° C. nicht mehr beständig. Die bei der Herstellung der Lösungen verwendete Wage liess bei 150 g Belastung noch bei 0,0001 g Übergewicht einen Ausschlag erkennen. Die Genauigkeit des zur Ermittelung der Brechungsindices verwandten Spektrometers liess eine minutiösere Messung zu wünschen übrig, ein Umstand, den ich durch erhöhte Anzahl der Versuche möglichst auszugleichen mich bemühte. Der Apparat stammt aus der Werkstatt von Meyerstein in Göttingen und besitzt eine direkte Einteilung des Teilkreises von 10 zu 10 Minuten. Ein Nonius, welcher durch ein Mikroskop eine ziemlich feine Ablesung gestattet, ist in ganze Minuten, jede dieser in Teilstriche à 10 Sekunden eingeteilt.

Die verwendeten Hohlprismen waren sämtlich aus der optischen Werkstatt von Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. H.

Die planparallelen Aussenplatten zeigten keine dioptrischen Abweichungen. Der brechende Winkel derselben wurde jedesmal, so oft mit den Prismen gewechselt wurde, in 7—10 Versuchen ebenfalls mit demselben Spektrometer möglichst genau bestimmt, und betrug die grösste beobachtete Abweichung 10 Sekunden. Er betrug im Durchschnitt etwas mehr oder weniger als 60° und liess sich durch die Kreisteilung auf 10 Sekunden genau bestimmen. Die Brechungsindices wurden aus dem Winkel der kleinsten Ablenkung vermittels der Formel:

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(p+d)}{\sin \frac{1}{2} p}$$

gefunden, wo n den Brechungsindex, p den brechenden Winkel des Prismas und d den Winkel der kleinsten Ablenkung bezeichnet. Zur Erzeugung von monochromatischen Lichtquellen wurden mit NaCl resp. LiCl getränkte Spiritusflammen und Geissler'sche Wasserstoffröhren verwendet. Es wurden bei jedem Versuch 5 Linien, nämlich die Fraunhofer'schen Linien Li α, C, D, F und g beobachtet.

Die Temperatur der Lösungen, welche bei allen Variationen möglichst konstant und in Übereinstimmung mit der Lufttemperatur erhalten blieb, wurde vor, während und kurz nach jedem Versuch an einem mit dem Normalthermometer verglichenen Thermometer abgelesen, welches in $^1/_5$ Celsius-Grade eingeteilt war und durch Schätzung noch zehntel Grade genau erkennen liess. Die bei abweichenden Temperaturen gemachten Beobachtungen wurden später auf dieselbe Temperatur von 19,0° C. umgerechnet. Zur Bestimmung der Dichtigkeit der Lösungen wurden Pyknometer verwendet mit ca. 55 cbm Inhalt. Dieselben waren durch geschliffene Glasstöpsel verschliessbar. Die nach innen offenen Glasstöpsel liefen nach oben in eine 3 cm lange Kapillarröhre aus, um bei der Ausdehnung die überschüssige Lösung ausfliessen lassen zu können. Die den Wänden adhärierenden Luftpartikelchen wurden durch Erwärmen auf 90° C. ausgetrieben. Die Ausdehnungskoeffizienten wurden bestimmt, indem das gefüllte Pyknometer erst bei der jedesmaligen durchschnittlich 12° C. betragenden Zimmertemperatur, sodann bei um 20 Grade erhöhter Temperatur, nach einstündiger konstanter Einwirkung, gewogen wurde. Der Gewichtsunterschied, durch das ursprünglich (bei der betreffenden Zimmertemperatur) beobachtete Gewicht dividirt, gab den relativen Ausdehnungs-

koeffizienten für 20° C. Die Beobachtungen wurden ebenso wie die der Indices alle auf 19,0° C. bezogen und so das spezifische Gewicht der Lösungen für diese gemeinsame Temperatur berechnet.

§ 2. **Reduktion der Messungen der Brechungsindices auf eine gleiche Temperatur.** Um die Messungen sämtlicher Indices der Lösungen für die fünf Spektrallinien mit einander vergleichen zu können, bedarf es einer sicheren Normalreihe für destilliertes Wasser bei einer bestimmten Temperatur. Dazu benutzte ich die zahlreichen ausgezeichneten Beobachtungsreihen von van der Willigen[1] und Fraunhofer[2]. Aus fünf Beobachtungsreihen von Fraunhofer und v. d. Willigen für die Fraunhofer'schen Linien von A bis H, ergeben sich die folgenden Mittelwerte der Indices von destilliertem Wasser bei 19,0° C.:

A	B	C	D	E	F
1,329080	1,330552	1,331274	1,333120	1,335365	1,337278

G	H
1,340740	1,343640.

Mit Hülfe der Werte von B, D, F, H ergiebt sich die viergliedrige Dispersionsformel nach Cauchy und v. d. Willigen:

$$n = 1{,}321940 + 0{,}004731760\,(10^3\lambda)^{-2} - 0{,}0003716656\,(10^3\lambda)^{-4} + 0{,}00002589266\,(10^3\lambda)^{-6}.$$

Bei Anwendung der Wellenlängen:

A = 0,0007606, B = 0,0006866, C = 0,0006560,
D = 0,0005894, E = 0,0005268, F = 0,0004860,
G = 0,0004308, H = 0,0003967

erhält man folgende Reihe, die Vergleiches halber mit der gemessenen zusammengestellt ist:

	A	B	C	D
beobacht.	1,329080	1,330552	1,331274	1,333120
berechn.	1,329142	1,330552	1,331253	1,333120
Δ	+ 62	0	— 21	0

[1] Archive du Musée Teyler I—III; Berliner Berichte für 1868 S. 341, Poggendorff's Annalen, 122. Bd. S. 191; Fortschritte der Physik XX. Jahrgang S. 178 und XXIII. Jahrgang S. 222.

[2] Poggendorff's Annalen, 122. Bd.

	E	F	G	H
beobacht.	1,335365	1,337278	1,340740	1,343640
berechn.	1,335375	1,337278	1,340698	1,343640
Δ	+ 10	0	+ 42	0

Vermittels der Dispersionsformel konnten nun auch für die rothe Lithiumlinie Liα und die blaue Wasserstofflinie g (Hγ) die Normalindices bestimmt werden, wobei folgende Wellenlängen zu Grunde gelegt sind:

λ (Liα) = 0,0006705; λ (C) = 0,0006560; λ (D) = 0,0005894;
λ (F) = 0,0004860; λ (Hγ) = 0,0004340.

Es ergiebt sich hieraus folgende Reihe der fünf Indices für destilliertes Wasser von 19° C. auf fünf Stellen genau.

Liα	C	D	F	g
1,33091	1,33127	1,33312	1,33728	1,34046.

Auf diese Normalreihe sind nun alle Indices der Lösungen bezogen, indem unsre sämtlichen Beobachtungen auf diese Temperatur umgerechnet wurden. Zu diesem Zweck wurde durch Versuche festgestellt, um wieviel die betreffenden Indices aller untersuchten Lösungen bei einer Zunahme um 1° C abnahmen. Zunächst musste nun der Koeffizient für destillirtes Wasser bestimmt werden. Derselbe ergiebt sich ebenfalls aus 10 Beobachtungsreihen von v. d. Willigen, welche zwischen den Temperaturen von 17,1° C. bis 32,0° C. liegen. Diese beiden Grenzreihen sind:

	A	a	B	C	D
17,1° C:	1,32928	1,33011	1,33073	1,33143	1,33327
32,0° C:	1,32777	1,32858	1,32925	1,33000	1,33177
Δ 14,9°	151	153	148	143	150
	E	b	F	G	H
17,1° C:	1,33550	1,33594	1,33739	1,34085	1,34383
32,0° C:	1,33397	1,33438	1,33586	1,33932	1,34222
	153	156	153	153	161

Daraus folgt die Beziehung: $\frac{\Delta n}{\Delta T}$ = 0,000102, also bis zur fünften Stelle genau 0,00010 für alle Wellenlängen. Hierdurch können zunächst die von uns gefundenen Indices von destilliertem Wasser geprüft werden.

		Li$_\alpha$	C	D	F	g
Normal:	19° C.	1,33091	1,33127	1,33312	1,33728	1,34046
beob.:	24,2° C.	1,33049	1,33081	1,33269	1,33677	1,33990
„	26,3° C.	1,33019	1,33052	1,33238	1,33656	1,33961
„	35,2° C.	1,32938	1,32971	1,33161	1,33558	1,33889

Wenn nun der oben berechnete Temperaturkoeffizient 0,00010 pro 1° C. zu den Werten der drei letzten Reihen hinzuaddiert wird, nachdem man ihn mit den Temperaturdifferenzen, nämlich 5,2°, 7,3° und 16,2° C. multipliziert hat (0,00052 — 0,00073—0,00162) erhält man die folgenden reduzierten Reihen:

Li$_\alpha$	C	D	F	g
1,33100	1,33133	1,33321	1,33729	1,34042
1,33092	1,33125	1,33311	1,33729	1,34034
1,33100	1,33133	1,33323	1,33720	1,34051
i. M.: 1,33097	1,33130	1,33318	1,33726	1,34042 (bei 19° C.).

Diese Mittelwerte zeigen mit der Normalreihe eine genügende Übereinstimmung.

Um die Reduktionsgleichung der Temperaturen für die Lösungen zu erhalten, wurden von 10% zu 10% fortschreitend die bei niedrigster und höchster Temperatur beobachteten Brechungsindices zusammengestellt. Die durch die Anzahl der dazwischen liegenden Grade dividierte Differenz ergab die Abnahme der Indices für ein Grad. Beispielsweise ist zunächst für eine 10prozentige Lösung:

	Li$_\alpha$	C	D	F	g
20,5°	1,34533	1,34569	1,34757	1,35190	1,35521
36,5°	1,34371	1,34407	1,34592	1,35025	1,35349

Dabei ergiebt sich ein Zuwachs der Indices im entgegengesetzten Verhältnis der Wellenlängen. Aus obigen Beobachtungen folgt der Mittelwert $\frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}000103$; also bleibt auch hier auf 5 Dezimalen genau der Temperaturkoeffizient 0,00010. Setzt man dieses fort, so bleibt für die verschiedenen Farben das Verhältnis $\frac{\Delta n}{\Delta T}$ noch immer nahezu konstant, wächst jedoch mit dem Prozentgehalt, wie folgende Zusammenstellung vorläufiger Ermittelungen aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigt.

$\frac{\Delta n}{\Delta T}$	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
	0,00010	0,00010	0,00012	0,00014	0,00015	0,00017
			60 %	70 %		
			0,00018	0,00018.		

Um den Temperaturkoeffizienten als eine Funktion des Prozentgehaltes auszudrücken, setzen wir

$$\frac{\Delta n}{\Delta T} = \alpha + \beta p + \gamma p^2$$

und wählen zur Bestimmung der Konstanten α, β und γ die gleich weit auseinander liegenden Werte 0 %, 30 % und 60 %:

$$\text{also } 0{,}00010 = \alpha + \beta . 0 + \gamma . 0^2$$
$$0{,}00014 = \alpha + \beta . 30 + \gamma . 30^2$$
$$0{,}00018 = \alpha + \beta . 60 + \gamma . 60^2.$$

Daraus folgt $\alpha = 0{,}00010$, $\beta = 0{,}00000133$, $\gamma = 0$.

Man kann also vorläufig setzen:

$$\frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}00010 + 0{,}00000133\ p.$$

Die Reduktionsziffern sind demgemäss:

0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
0,000100	0,000106	0,000113	0,000120	0,000127
25 %	30 %	35 %	40 %	45 %
0,000133	0,000140	0,000146	0,000153	0,000160
50 %	55 %	60 %	65 %	70 %
0,000166	0,000173	0,000180	0,000186	0,000193

Mit Hülfe dieser Zahlen sind dann sämtliche Beobachtungen auf die gleiche Temperatur von 19,0° C. (nahezu = 15° Réaumur) bezogen. Aus den zahlreichen Versuchsreihen ergeben sich dann folgende Mittelwerte, wobei die erste Zeile, die von mir gemessenen Indices von dest. Wasser, die zweite Zeile die aus der früher (S. 9) angegebenen Dispersionsformel berechneten enthält:

% in 100	Temp. Celsius	Li α n_L	C (H α) n_C	D n_D	F (H β) n_F	g (H γ) n_g	Dispersionen
0 %	19,0 °	1,33097	1,33130	1,33318	1,33726	1,34042	0,00945
Normal		(1,33091)	(1,33127)	(1,33312)	(1,33728)	(1,34046)	(0,00955)
1 %	19 %	1,33231	1,33271	1,33457	1,33862	1,34193	0,00962
2 „	„	1,33374	1,33403	1,33596	1,34001	1,34328	0,00954
3 „	„	1,33532	1,33579	1,33754	1,34146	1,34490	0,00958
4 „	„	1,33683	1,33705	1,33907	1,34313	1,34648	0,00965
5 „	„	1,33820	1,33849	1,34047	1,34471	1,34804	0,00984
10 „	„	1,34541	1,34579	1,34775	1,35192	1,35531	0,00990
15 „	„	1,35361	1,35392	1,35588	1,36018	1,36360	0,00999
20 „	„	1,36167	1,36201	1,36385	1,36829	1,37187	0,01020
25 „	„	1,37024	1,37067	1,37254	1,37708	1,38078	0,01054
30 „	„	1,37905	1,37945	1,38137	1,38597	1,38962	0,01057
35 „	„	1,38836	1,38873	1,39077	1,39531	1,39915	0,01079
40 „	„	1,39774	1,39812	1,40016	1,40490	1,40876	0,01102
45 „	„	1,40751	1,40793	1,40998	1,41477	1,41864	0,01113
50 „	„	1,41809	1,41854	1,42050	1,42570	1,42940	0,01131
55 „	„	1,42860	1,42905	1,43113	1,43621	1,44016	0,01156
60 „	„	1,44003	1,44039	1,44250	1,44777	1,45180	0,01177
65 „	„	—	—	—	—	—	—
70 „	„	1,46346	1,46389	1,46611	1,47151	1,47568	0,01222
75 „	„	1,47471	—	1,47750	—	—	—

Um eine genauere Bestimmung des Temperatur-Koeffizienten $\frac{\Delta n}{\Delta T}$ zu erhalten, wurden sodann die oben berechneten Mittelwerte bei 19° C. zusammengestellt mit den Messungen bei höheren Temperaturen:

% in 100	Temp. Celsius	Li α n_L	C(H α) n_C	D n_D	F(H β) n_F	g(H γ) n_g	Dispersion
0 %	19,0 °	1,33097	1,33130	1,33318	1,33726	1,34042	0,00945
	35,2 °	1,32938	1,32971	1,33161	1,33558	1,33889	0,00951
Δf	16,2 °	0,00159	0,00159	0,00157	0,00168	0,00173	
	1,0 °	0,000098	0,000098	0,000097	0,000104	0,000107	
10 %	19,0 °	1,34541	1,34579	1,34775	1,35192	1,35531	0,00990
	35,8 °	1,34383	1,34418	1,34602	1,35030	1,35356	0,00973
Δf	16,8 °	0,00158	0,00161	0,00173	0,00162	0,00175	
	1 °	0,000094	0,000096	0,000103	0,000097	0,000104	
20 %	19,0 °	1,36167	1,36201	1,36385	1,36829	1,37187	0,001020
	36,6 °	1,35953	1,35989	1,36168	1,36601	1,36950	0,00997
Δf	17,6 °	0,00214	0,00212	0,00217	0,00228	0,00237	
	1 °	0,000116	0,000120	0,000123	0,000129	0,000134	
30 %	19,0 °	1,37908	1,37946	1,38137	1,38597	1,38962	0,01054
	36,2 °	1,37671	1,37699	1,37896	1,38351	1,38722	0,01051
Δf	17,2 °	0,00237	0,00247	0,00241	0,00246	0,00240	
	1 °	0,000138	0,000143	0,000140	0,000143	0,000140	
40 %	19,0 °	1,39774	1,39812	1,40016	1,40490	1,40876	0,01102
	37,0 °	1,39509	1,39546	1,39758	1,40212	1,40607	0,01098
Δf	18,0 °	0,00265	0,00266	0,00258	0,00278	0,00269	
	1 °	0,000147	0,000147	0,000143	0,000154	0,000149	
50 %	19,0 °	1,41809	1,41854	1,42050	1,42570	1,42940	0,01131
	37,2 °	1,41500	1,41542	1,41732	1,42268	1,42626	0,01126
Δf	18,2 °	0,00309	0,00312	0,00318	0,00302	0,00314	
	1 °	0,000170	0,000171	0,000174	0,000166	0,000172	
60 %	19,0 °	1,44003	1,44039	1,44250	1,44777	1,45180	0,01177
	37,0 °	1,43677	1,43718	1,43918	1,44452	1,44849	0,01172
Δf	18,0 °	0,00326	0,00321	0,00332	0,00325	0,00331	
	1 °	0,000181	0,000178	0,000184	0,000181	0,000184	
70 %	19,0 °	1,46346	1,46389	1,46611	1,47151	1,47568	0,01222
	33,8 °	1,46086	1,46129	1,46347	1,46881	1,47295	0,01209
Δf	14,8 °	0,00260	0,00260	0,00264	0,00270	0,00273	
	1 °	0,000176	0,000176	0,000179	0,000183	0,000185	

Stellt man die Summe von allen Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Konzentrationen je nach den Farben in eine Reihe zusammen, so erhält man:

Liα	C	D	F	g
0,001120	0,001131	0,001143	0,001157	0,001175

Danach wachsen die Temperaturkoeffizienten also auch etwas mit der Farbe. Nimmt man aber die Quersumme der horizontalen Reihen und ihre Mittelwerte, so findet man die Zunahme der Koeffizienten mit den Prozenten, welche S. 12 annähernd geschätzt wurden und nun genauer bestimmt werden sollen, indem man die Zunahme mit der Farbe unberücksichtigt lässt, die eine komplizierte Funktion von λ sein würde.

Man erhält so die verbesserte Reihe:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
beob.	0,000101	0,000099	0,000124	0,000141	0,000148	0,000171

	60 %	70 %
beob.	0,000182	0,000180.

Setzt man wiederum $\frac{\Delta n}{\Delta T} = \alpha + \beta p + \gamma p^2$, um die Formel für den Temperaturkoeffizienten näher zu bestimmen, so erhält man für 0 %, 30 % und 60 %:

$$0{,}000100 = \alpha + \beta \,.\, 0 + \gamma \,.\, 0^2$$
$$0{,}000141 = \alpha + \beta \,.\, 30 + \gamma \,.\, 30^2$$
$$0{,}000182 = \alpha + \beta \,.\, 60 + \gamma \,.\, 60^2.$$

$\alpha = 0{,}000100$, $\beta = 0{,}00000137$, $\gamma = 0$ oder $\frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}000100 + 0{,}00000137\,p$ mit geringer Abweichung von der bereits oben aufgestellten Formel.

v. Obermayer[1] hat für Lösungen von weissem Kandiszucker folgende Temperaturkoeffizienten gefunden:

10 %	20 %	30 %
0,0001068	0,0001309	0,0001553
Δ: 0,0000243	0,0000244.	

Da auch hier die Differenzen konstant sind, so findet man nach von Obermayer:

$$\frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}000083 + 0{,}00000240\,p.$$

[1] v. Obermayer, Bestimmung der Brechungsverhältnisse von Zuckerlösungen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften; Wien 1870.

Hiernach wäre also für destilliertes Wasser die Korrektion für 1° C. = 0,000083, also weniger als v. d. Willigen fand, dagegen steigt die Zunahme der Koeffizienten in den Prozenten rascher.

Die Temperaturen der v. Obermayer'schen Beobachtungen schwanken allerdings nur um 3,5° C., während unsere ein Intervall von 17°—18° hatten, also jedenfalls einen zuverlässigeren Wert besitzen.

v. Obermayer teilt folgende Messungen der Fraunhofer-schen Linien B—H mit, denen er eine entsprechende Reihe der Messungen von v. d. Willigen voranstellt, ohne jedoch für sie die Temperatur bestimmt anzugeben. Aus den zehn Beobachtungsreihen von v. d. Willigen zwischen A und H und dem Werte $\frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}000100$ ergiebt sich aber die Temperatur 21,7° C. Um dieselben mit unsern Beobachtungsreihen vergleichen zu können, wurden dieselben auf 19° C. reduziert, wobei für die erste von v. d. Willigen aufgestellte Reihe der Reduktionskoeffizient 0,000100, für die drei anderen Reihen die v. Obermayer'schen Reduktionsfaktoren eingeführt wurden, nämlich:

$$(10\,\%)\ \frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}000107,\quad (20\,\%)\ \frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}000131,$$

$$(30\,\%)\ \frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}000155.$$

Die von v. Obermayer beobachteten Reihen sind:

Fraunhofer-sche Linie	Destill. W. 21,7°	Dest. Wasser 19,0°	Zuckerl. 10 % 22,26°	Zuckerl. 10 % 19,0°	Zuckerl. 20 % 22,26°	Zuckerl. 20 % 19,0°	Zuckerl. 30 % 22,26°	Zuckerl. 30 % 19,0°
B	1,33032	1,33055	1,34495	1,34530	1,36085	1,36128	1,37800	1,37850
C	1,33102	1,33127	1,34568	1,34603	1,36160	1,36203	1,37878	1,37928
D	1,33282	1,33312	1,34756	1,34791	1,36354	1,36397	1,38080	1,38130
E	1,33503	1,33536	1,34989	1,35024	1,36594	1,36637	1,38327	1,38377
F	1,33699	1,33728	1,35185	1,35220	1,36798	1,36841	1,38538	1,38588
G	1,34050	1,34074	1,35541	1,35576	1,37167	1,37210	1,38923	1,38973
H	1,34339	1,34364	1,35846	1,35881	1,37486	1,37529	1,39251	1,39301

Zum Vergleiche seien diese auf 19° C. bezogenen Werte mit den von uns gefundenen zusammengestellt, wobei freilich nur die für die Fraunhofer'schen Linien C, D, F beobachteten

Werte in Betracht kommen können. Während bei den niederen Prozenten unsere Werte etwas kleiner sind als die von v. Obermayer beobachteten, tritt bei 30 % das Gegenteil ein.

Fraunhofersche Linie	10 % v. Obermayer	10 % mihi	20 % v. Obermayer	20 % mihi	30 % v. Obermayer	30 % mihi
C	1,34603	1,34579	1,36203	1,36201	1,37928	1,37945
Δ	0,00188	0,00196	0,00194	0,00184	0,00202	0,00188
D	1,34791	1,34775	1,36397	1,36385	1,38130	1,38137
Δ	0,00429	0,00417	0,00444	0,00444	0,00458	0,00460
F	1,35220	1,35192	1,36841	1,36829	1,38588	1,38597

In der folgenden Tabelle werden die Zunahmen der Brechungsindices für die Farben C, D und F von Prozent zu Prozent zusammengestellt. v. Obermayer fand:

v. Obermayer bei 19° Fraunh. Linie	0 %	Δ n pro 1 %	10 %	Δ n pro 1 %	20 %	Δ n pro 1 %	30 %
C	1,33127	0,00148	1,34603	0,00160	1,36203	0,00172	1,37928
D	1,33312	0,00148	1,34791	0,00161	1,36397	0,00173	1,38130
F	1,33728	0,00149	1,35220	0,00162	1,36841	0,00175	1,38588

Unsere Beobachtungen waren folgende:

v. Obermayer bei 19° Fraunh. Linie	0 %	Δ n pro 1 %	10 %	Δ n pro 1 %	20 %	Δ n pro 1 %	30 %
Liα	1,33097	0,00144	1,34541	0,00162	1,36167	0,00174	1,37905
Δ	0,00033		0,00038		0,00034		0,00041
C	1,33130	0,00145	1,34579	0,00162	1,36201	0,00174	1,37945
Δ	0,00188		0,00196		0,00184		0,00198
D	1,33318	0,00146	1,34775	0,00161	1,36385	0,00175	1,38137
Δ	0,00408		0,00417		0,00444		0,00460
F	1,33726	0,00147	1,35192	0,00164	1,36829	0,00177	1,38597
Δ	0,00316		0,00339		0,00358		0,00365
g	1,34042	0,00149	1,35531	0,00166	1,37187	0,00178	1,38962
Mittel		0,00146		0,00163		0,00176	

Diesen auch von v. Obermayer beobachteten Werten mögen unsere Messungen für höhere Konzentrationen folgen. Die Werte lassen ein deutliches Steigen der Dispersion mit steigendem Prozentgehalt erkennen:

Fraunh. Linie	30 %	Δ n pro 1 %	40 %	Δ n pro 1 %	50 %	Δ n pro 1 %	60 %	Δ n pro 1 %	70 %
Li α	1,37905	0,00187	1,39774	0,00204	1,41809	0,00219	1,44003	0,00235	1,46346
Δ	0,00040		0,00038		0,00045		0,00036		0,00043
C	1,37945	0,00187	1,39812	0,00204	1,41854	0,00219	1,44039	0,00235	1,46389
Δ	0,00192		0,00204		0,00196		0,00211		0,00222
D	1,38137	0,00187	1,40016	0,00203	1,42050	0,00220	1,44250	0,00236	1,46611
Δ	0,00460		0,00474		0,00520		0,00527		0,00540
F	1,38597	0,00189	1,40490	0,00208	1,42570	0,00221	1,44777	0,00237	1,47151
Δ	0,00365		0,00386		0,00370		0,00403		0,00417
g	1,38962	0,00191	1,40876	0,00206	1,42940	0,00224	1,45180	0,00239	1,47568
Mittel		0,00188		0,00205		0,00221		0,00236	

§ 3. **n als Funktion von p.** Aus den so berechneten Mittelwerten lassen sich sämtliche Zwischenwerte vermittels der Formel $\frac{\Delta n}{\Delta p} = a + bp + cp^2$ finden. Setzt man für p 5 %, 25 % und 45 % ein, so erhält man:

$$a = 0{,}0013975,\ b = 0{,}0000145,\ c = 0.$$

Man gelangt so zu der Formel: $\frac{\Delta n}{\Delta p} = 0{,}0013975 + 0{,}0000145\,p.$

Vergleiches halber seien die beobachteten und berechneten Werte in folgender Reihe zusammengestellt:

5 % 15 % 25 % 35 % 45 % 55 % 65 %

beob. 0,00146, 0,00163, 0,00176, 0,00188, 0,00205, 0,00221, 0,00236,

ber. 0,00147, 0,00162, 0,00176, 0,00190, 0,00205, 0,00221 0,00234.

Diese Werte sind aus sämtlichen Beobachtungen hergeleitet.

Leitet man dieselben aus den Messungen bei den hohen Temperaturen 33,8°—37,2° C. ab, so erhält man nahezu dieselben Werte. Werden diese nämlich sämtlich auf 37° C. bezogen, so erhält man $\frac{\Delta n}{\Delta p} = 0{,}00138 + 0{,}0000140\,p$ (von 25 % und 45 % berechnet)

	5 %	15 %	25 %	35 %	45 %	55 %	65 %
beob.	0,00146,	0,00158,	0,00173,	0,00187,	0,00201,	0,00219,	0,00236,
ber.	0,00145,	0,00159,	0,00173,	0,00187,	0,00201,	0,00215,	0,00230.

Man erhält also bei höherer Temperatur etwas geringere Werte für $\frac{\Delta n}{\Delta p}$, weil, wie wir unten sehen werden, bei den höheren Prozenten durch erhöhte Temperatur eine grössere Volumenvermehrung stattfindet und dadurch ein geringerer Brechungsindex bewirkt wird. Im Übrigen weichen die Werte von den früheren unmerklich ab.

Ferner findet man, dass auch die Totaldispersioneu $n_g - n_L$ mit steigendem Prozentgehalt wachsen und zwar ist:

$$n_g - n_L = 0{,}00945 + 0{,}0000360\,p + 0{,}000000044\,p^2$$

berechnet aus 30 und 60 Prozent.

	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %
beob.	0,00945,	0,00984	0,00990,	0,00999,	0,01020,	0,01054,	0,01057,
ber.	0,00945,	0,00963,	0,00982,	0,00999,	0,01019,	0,01038,	0,01057.

	35 %	40 %	45 %	50 %	55 %	60 %	65 %	70 %
beob.	0,01079,	0,01102,	0,01113,	0,01131,	0,01156,	0,01177,	—	0,01222,
ber.	0,01082,	0,01102,	0,01118,	0,01137,	0,01158,	0,01177,	—	0,01210.

Diese Formel giebt die Dispersionen bis auf die vierte Dezimale genau.

Augenscheinlich nehmen auch die partiellen Dispersionen mit steigender Konzentration zu.

Um den Brechungsindex n einer p prozentigen Zuckerlösung als Funktion von p darzustellen, können wir nun von folgenden Gesichtspunkten ausgehen: würde die Lösung eines Volumens v_2 Zucker in einem anderen Volumen v_1 Wasser eine Abweichung von dem Gesamtvolumen $V = v_1 + v_2$ nicht ergeben, so würde man annehmen dürfen, dass die Verzögerung der Lichtbewegung in der Lösung gegen Wasser dem Prozentgehalt nahezu proportional sei, wenn p Prozente in Hundert bedeuten, d. h. p g Zucker in (100—p) g Wasser. Diese Voraussetzung trifft jedoch nur bei Gemengen, nicht bei Lösungen zu. Für unsern Fall findet man aus der Tabelle der spezifischen Gewichte, dass $v_1 < V < v_1 + v_2$ ist. V findet man nach der Formel:

$$V = \frac{p_1 + p_2}{S},$$

wo p_1 das Gewicht des zur Lösung benutzten Wassers, p_2 das

des Zuckers und S das spezifische Gewicht der Lösung bedeutet. Es ist dann:

$$\frac{p_1}{s_1}+\frac{p_2}{s_2}>\frac{p_1+p_2}{S}>\frac{p_1}{s_1}$$

wo s_1 das spezifische Gewicht des Wassers bedeutet, welches bei 19 ° C. = 1,00000 angenommen wurde. Die Dichten wurden aus der Tabelle S. 27 entnommen. Das spezifische Gewicht des festen Zuckers (s_2) fand Gerlach[1] bei 17,5 °, bezogen auf Wasser von 4 ° gleich 1,580468. Von uns wurde dasselbe in der Weise bestimmt, dass ein Zuckerkrystall in reinem Benzol von 19 ° C. gewogen wurde, dessen spezifisches Gewicht bezogen auf Wasser von 19 ° C. zuvor bestimmt war. Es ergab sich so das spezifische Gewicht reinen Krystallzuckers von 19 ° C. bezogen auf Wasser von 19 ° C. gleich 1,59144 als Mittel von drei Beobachtungen. Eine spezifische Gewichtsbestimmung des von uns zu den Lösungen benutzten Krystallzuckers ergab ungefähr dasselbe Resultat, nämlich s = 1,59147; letztere Zahlen wurden folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt:

Prozent	$\frac{p_1}{s_1}+\frac{p_2}{s_2}$ > $\frac{p_1+p_2}{S}$ > $\frac{p_1}{s_1}$	K = Kontraktionskoeffizient.
10 %	96,28362 > 96,13351 > 90	0,0155904
20 „	92,56723 > 9231734 > 80	0,0269995
30 „	88,85085 > 88,54652 > 70	0,0342518
40 „	85,13447 > 84,76804 > 60	0,0430413
50 „	81,41810 > 81,13328 > 50	0,0349812
60 „	77,70170 > 77,51516 > 40	0,0240072
70 „	73,98532 < 74,01322 > 30	— 0,00377102

Das Maximum der Kontraktion scheint hiernach in der Nähe von 40 % zu liegen, während bei der Lösungsgrenze (die Grenze der dauernden Lösung lag bei 21 ° bei 68 %) die Kontraktion nahezu gleich 0 ist.

Aus der Kontraktion beim Lösungsvorgang folgt, dass man für n_p keine lineare Funktion von p erhalten wird.

Es sei nun:

v_0 die Lichtgeschwindigkeit in Luft,

[1] Organ des Vereins für Rübenzucker-Industrie in Oesterreich, Bd. 21 Jahrgang 1883, Wien.

v_1 diejenige in Wasser,
v dieselbe in einer beliebigen Zuckerlösung,
v_2 diejenige in einer bestimmten Lösung von p_2 Prozent.

Dann kann man setzen:

$$v_1 - v = \alpha p + \beta p^2 = \alpha (p + \frac{\beta}{\alpha} p^2)$$

$$v_1 - v_2 = \alpha (p_2 + \frac{\beta}{\alpha} p_2^2).$$

und

$$\frac{v_1 - v}{v_1 - v_2} = \frac{1 - \frac{v : v_0}{v_1 : v_0}}{1 - \frac{v_2 : v_0}{v_1 : v_0}} = \frac{p + \frac{\beta}{\alpha} p^2}{p_2 + \frac{\beta}{\alpha} p_2^2}.$$

Setzt man sodann $\frac{v}{v_0} = n$, $\frac{v_1}{v_0} = n_1$, $\frac{v_2}{v_0} = n_2$,

so wird

$$\frac{n_1 - n}{n_1 - n_2} = \frac{p + \frac{\beta}{\alpha} p^2}{p_2 + \frac{\beta}{\alpha} p_2^2}$$

und

$$n = n_1 + \frac{n_2 - n_1}{(p_2 + \frac{\beta}{\alpha} p_2^2)} p + \frac{n_2 - n_1}{(p_2 + \frac{\beta}{\alpha} p_2^2)} \cdot \frac{\beta}{\alpha} p^2.$$

Hierin lassen sich durch eine Messung von n_2 für p_2 die Konstanten finden. Man findet für ein gegebenes n und p:

$$\frac{\beta}{\alpha} = - \frac{(n - n_1) p_2 - (n_2 - n_1) p}{(n - n_1) p_2^2 - (n_2 - n_1) p^2}$$

Setzt man die folgenden auf die rote Wasserstofflinie C bezogenen Indices als Werte ein, nämlich:
$n_1 = 1{,}33130$, $n_{30}(n_2) = 1{,}37945$, $n_{60}(n) = 1{,}44039$, so erhält man $\frac{\beta}{\alpha} = 0{,}00510517$ und $n = 1{,}33130 + 0{,}00139183\, p + 0{,}000007105\, p^2$.

Für $p = 40\,\%$ ergiebt sich daraus z. B. $n_C = 1{,}39834$ (beobachtet = 1,39812).

Als allgemeine Formel gilt dann:

$$n = a + b p + c p^2,$$

worin die drei Konstanten a, b und c durch drei bekannte Brechungsindices bestimmt werden. Man wähle dazu 0 %, 30 % und 60 %. Es ergeben sich hierbei für die fünf beobachteten Farben successive folgende Werte:

$$n_L = 1{,}33097 + 0{,}00138767\,p + 0{,}000007166\,p^2$$
$$n_C = 1{,}33130 + 0{,}00139183\,p + 0{,}000007105\,p^2$$
$$n_D = 1{,}33318 + 0{,}00139067\,p + 0{,}000007190\,p^2$$
$$n_F = 1{,}33726 + 0{,}00140550\,p + 0{,}000007272\,p^2$$
$$n_g = 1{,}34042 + 0{,}00142367\,p + 0{,}000007211\,p^2.$$

In den folgenden Tabellen wurden die so berechneten und die beobachteten Werte zusammengestellt und es ergiebt sich aus ihnen, dass die berechneten Werte höchstens um zwei Einheiten in der vierten Dezimale gefehlt sind, ein Umstand, der wohl auf Beobachtungsfehler zurückzuführen ist.

1. für die Linie Liα

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
ber.	1,33097	1,84555	1,36160	1,37905	1,39790	1,41821	1,44003	1,46321
beob.	1,33097	1,34541	1,36167	1,37905	1,39774	1,41809	1,44003	1,46346
Δ	—	+14	−7	—	+16	+12	—	−25

2. für die Linie C

ber.	1,33130	1,34591	1,36200	1,37945	1,39831	1,41864	1,44039	1,46365
beob.	1,33130	1,34579	1,36201	1,37945	1,39812	1,41854	1,44039	1,46389
Δ	—	+12	−1	—	+19	+10	—	−24

3. für die Linie D

ber.	1,33318	1,34779	1,36386	1,38137	1,40030	1,42067	1,44250	1,46586
beob.	1,33318	1,34775	1,36385	1,38137	1,40016	1,42050	1,44250	1,46611
Δ	—	+4	+1	—	+14	+17	—	−25

4. für die Linie F

ber.	1,33726	1,35202	1,36828	1,38597	1,40510	1,42571	1,44777	1,47179
beob.	1,33726	1,35192	1,36829	1,38597	1,40490	1,42570	1,44777	1,47151
Δ	—	+10	−1	—	+20	+1	—	+28

5. für die Linie g

ber.	1,34042	1,35537	1,37178	1,38962	1,40889	1,42961	1,45180	1,47548
beob.	1,34042	1,35531	1,37187	1,38962	1,40876	1,42940	1,45180	1,47568
Δ	—	+6	−9	—	+13	+21	—	−20

Alle möglichen Zwischenwerte bei steigendem Prozentgehalt werden jetzt genauer bestimmt durch folgende Differential-

quotienten, indem die Änderung von 1 % zu 1% als sehr gering angenommen werden darf:

$$\frac{dn_L}{dp} = 0{,}00138767 + 0{,}000014332\,p,$$

$$\frac{dn_C}{dp} = 0{,}00139183 + 0{,}000014210\,p,$$

$$\frac{dn_D}{dp} = 0{,}00139060 + 0{,}000014380\,p,$$

$$\frac{dn_F}{dp} = 0{,}00140550 + 0{,}000014544\,p,$$

$$\frac{dn_g}{dp} = 0{,}00142367 + 0{,}000014422\,p.$$

Vergleichsweise seien im Folgenden die so berechneten und die beobachteten (cf. S. 17 und 18) Differentialquotienten für je ein Grad aufgeführt, es zeigen dieselben eine hinreichende Übereinstimmung.

1. für Liα

$\frac{dn}{dp}$	5 %	15 %	25 %	35 %	45 %	55 %	65 %
ber.	0,00145	0,00161	0,00174	0,00188	0,00204	0,00218	0,00232
beob.	0,00144	0,00162	0,00174	0,00187	0,00204	0,00219	0,00235
			2. für C				
ber.	0,00146	0,00161	0,00174	0,00188	0,00203	0,00218	0,00232
beob.	0,00145	0,00162	0,00174	0,00187	0,00204	0,00219	0,00235
			3. für D				
ber.	0,00146	0,00161	0,00175	0,00189	0,00204	0,00218	0,00233
beob.	0,00146	0,00161	0,00175	0,00187	0,00203	0,00220	0,00236
			4. für F				
ber.	0,00147	0,00163	0,00177	0,00190	0,00206	0,00227	0,00235
beob.	0,00147	0,00164	0,00177	0,00189	0,00208	0,00221	0,00237
			5. für g				
ber.	0,00149	0,00165	0,00178	0,00192	0,00206	0,00223	0,00237
beob.	0,00149	0,00166	0,00178	0,00191	0,00206	0,00224	0,00239

Um Schlüsse auf höhere Konzentrationen zu machen, wurden Versuche mit dem Abbe'schen Refraktometer gemacht. Dasselbe von Zeiss in Jena hergestellt, zeigte den Brechungsindex von Lösungen bis auf die vierte Stelle genau. Eine Vergleichung mit den oben berechneten Mittelwerten ergab für weisses Licht (D):

	0 %	60 %
Refraktometer:	1,3335	1,4420
Meyerstein:	1,3332	1,4425.

Wir fanden nun für weisses Licht (D):

$$n_D = 1{,}33318 + 0{,}00139067\,p + 0{,}000007190\,p^2.$$

Für höhere Lösungen würde demnach sein bei 19° C.:

	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
n_D	1,44250	1,46576	1,49045	1,51658	1,54415 1,540 (Wollaston).

Weitere Versuche mit dem Refraktometer ergaben, dass selbst bei übersättigten Lösungen der Brechungindex bei 21° C. konstant derselbe, nämlich 1,4618 blieb. Es muss daher dieser Index die Grenze der Lösung bei 21° C. bezeichnen. Man findet hieraus, dass bei 21° C. nur 68,34 g Zucker in 31,66 g Wasser gelöst werden, indem man die obige Gleichung nach p auflöst:

$$1{,}46180 = 1{,}33318 + 0{,}00139067\,p + 0{,}00000719\,p^2$$

$$p^2 + 193{,}42\,p - 17888 = 0;\ p = 68{,}34.$$

Es wurde nun Zucker bei hoher Temperatur (100° C.) bis zur möglichst hohen Konzentration gelöst und dann rasch abgekühlt ins Refraktometer gebracht. Ein Versuch ergab $n_D = 1{,}4996$ (ca. 84 %), doch trat bald Krystallisation ein. 70 % ergab heiss gelöst 1,46611, statt 1,46576 (berechnet). Es gelang ferner, 75 prozentige Lösung auf heissem Wege darzustellen; dieselbe wurde bei 34,2° C. im Prisma untersucht, begann aber schon während der ersten Minuten in Wolken auszukrystallisieren. Auch die 70 prozentige Lösung setzte bei längerem Stehen bei Luftabschluss am Boden Krystalle aus, es scheint also die dauernde Löslichkeit des Zuckers in Wasser durch die Wärme nicht wesentlich erhöht zu werden. 80 prozentige Lösung für prismatische Untersuchungen herzustellen, misslang vollkommen, da der bei 100° gelöste Zucker

in niedriger Temperatur sofort massenhaft auskrystallisierte. Die in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt u. Börnstein angegebene Löslichkeitsgrenze bei 15° C. = 75 % ist daher wohl ganz entschieden zu hoch gegriffen. Herzfeld[1] fand, unsern Beobachtungen ziemlich analog, die Löslichkeit des Zuckers bei 21° C. gleich 67,25 % (mihi: 68,34 %) bei 100° C. gleich 82,97 % (wir berechneten hierbei die Löslichkeit durch Überkühlung gleich ca. 84 %). Tollens[2] erwähnt, dass das zeitweise Gelöstbleiben von übersättigten Lösungen, d. h. die Überkühlung von Zuckerlösungen durch fremde Beimengungen, wie sie sich im Krystallzucker finden, wesentlich befördert werde. Einen Rückschluss durch die aufgefundene Formel auf den Brechungsindex von Krystallzucker zu machen, verbietet sich von selbst, da der Rohrzucker, welcher im rhombischen System krystallisiert, also zu den optisch zweiaxigen Krystallformen gehört, keinen einheitlichen Brechungsindex aufweist. Becké[3] bestimmte die drei bezüglichen Brechungsindices des Rohrzuckers bei 21° C. =

I.	II.	III.
$n_D = 1{,}5371$	$n_D = 1{,}5653$	$n_D = 1{,}5705$
$n_L = 1{,}5379$	$n_L = 1{,}5639$	$n_L = 1{,}5693.$

§ 4. **n als Funktion von d.** Den Brechungsindex von Lösungen als eine Funktion der Dichtigkeit hinzustellen, ist wegen der grossen praktischen Bedeutung, die diese Frage entschieden besitzt, von vielen Forschern versucht worden und man ist hierbei meist zu negativen Resultaten gelangt[4]. Denn wie z. B. Rühlmann[5] nachgewiesen hat, nimmt der Brechungsindex des Wassers von 0° an trotz des Dichtigkeitsmaximums bei 4° stetig ab. Das Maximum des Brechungsvermögens bei überkühltem Wasser liegt vielmehr erst bei — 1,5°[6]. Indessen im Grossen und Ganzen scheint ja die Dichte dennoch einen sehr bedeutenden Einfluss auf den Brechungsindex auszuüben.

[1] Zeitschrift des Vereins für Zuckerrüben-Industrie 1892 pg. 181. Berlin.

[2] Tollens, kurzes Handbuch der Kohlehydrate 1898. Breslau.

[3] Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein. S. 190.

[4] Encyklopädie der Wissenschaften, Breslau pp. 329—335.

[5] Poggendorf's Annalen 133, pag. 184. Jahrg. 1867.

[6] Wiedemann's Annalen 34, pag. 326. Jahrg. 1888.

Es ist aber festzuhalten, dass alle Formeln, die bisher für die Beziehungen von Dichtigkeit zum Brechungsindex aufgestellt wurden, nur als Näherungsformeln zu bezeichnen sind.

Es handelt sich nun zunächst darum, eine Konstante aufzufinden, welche für alle Dichteänderungen einer Lösung von Bestand ist. Es werden diese Konstanten als das spezifische Brechungsvermögen der Lösungen bezeichnet. Als solche Konstanten galten bisher folgende Ausdrücke:

$\frac{n-1}{d} = \text{konst.}$ (Beer),[1] $\frac{n^2-1}{d} = \text{konst.}$ (Newton),

$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$ (Lorenz-Kopenhagen und Lorentz-Leyden).

Die praktische Untauglichkeit der beiden ersten Formeln für unsern Fall geht ohne Weiteres aus den nachfolgenden Tabellen hervor, doch auch bei dem letzteren Ausdruck zeigt sich auch innerhalb der Farben, namentlich bei denen mit kleineren Wellenlängen, die Inkonstanz des Ausdruckes ganz augenscheinlich. Auch Ketteler[2] wies dieses schon für die Dichteänderungen von Flüssigkeiten durch Temperaturen nach. Eine andere, dem letzteren Ausdruck in praktischer Beziehung noch brauchbarere Konstante findet sich in den v. Obermayerschen Untersuchungen von Zuckerlösungen, nämlich:

$$\frac{n_p - n_1}{p.d} = \text{konst.},$$

wo n_p den mittleren Index einer p-prozentigen Lösung und n_1 den Index von destilliertem Wasser bedeutet. Auch dieser Ausdruck wurde von mir auf seine Brauchbarkeit untersucht.

Es folgen nun zunächst die aus je zwei gesonderten Versuchen bestimmten Werte von d, welche sich sämtlich auf 19° C. beziehen, und es sollen zugleich ihnen die von Balling und Gerlach bei 17,5° C. gefundenen Werte gegenübergestellt werden, welche bis zu 20% nach von Steinheil angestellten sorgfältigen Untersuchungen[3] auf die Temperatur von 19° C. umgerechnet sind.

[1] Beer, Einleitung in die höhere Optik, pag. 35. Jahrg. 1853.

[2] Experimentaluntersuchungen über das Refraktionsvermögen der Flüssigkeiten zwischen sehr entfernten Temperaturgrenzen. Wiedemann's Annalen 33, pag. 354. Jahrg. 1888.

[3] Steinheil, Die optische Bierprobe, München 1847.

	%	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
Balling	1,00000	1,0404	1,0830	(1,1295)	(1,1794)	(1,2329)	(1,2900)	(1,3507)
Gerlach	1,00000	1,04010	1,08307	(1,12959)	(1,17936)	(1,23275)	(1,28995)	(1,35117)
mihi	1,00000	1,04022	1,08322	1,12935	1,17969	1,23254	1,29007	1,35111

Die Reduktion der Balling'schen und Gerlach'schen Werte von 30—70 % auf 19 ° C. konnte nicht durchgeführt werden, da Korrektionstafeln darüber nicht vorlagen. Die Werte ergeben bis auf die vierte Dezimale eine genaue Übereinstimmung.

Wir geben nun eine tabellarische Zusammenstellung der Konstanten, in welche die von uns gefundenen Werte eingesetzt wurden, es sind dieselben nach den Farben zusammengestellt, auf welche sich die Brechungsindices beziehen. Während die Untauglichkeit der beiden ersten Ausdrücke, die auch v. Obermayer nachgewiesen hat, aus der Zusammenstellung der drei ersten Reihen zur Genüge hervorgeht, sind die beiden andern Ausdrücke auch für C und g berechnet:

I. $(n_p^2 - 1) : d$

%	Li	C	D	F
0	0,77148	—	0,77740	0,78821
10	0,77880	—	0,78482	0,79574
20	0,78852	—	0,79396	0,80522
30	0,79854	—	0,80418	0,81542
40	0,80760	—	0,81420	0,82543
50	0,82034	—	0,82444	0,83782
60	0,83228	—	0,83788	0,84958
70	0,84462	—	0,85034	0,86210

II. $\frac{n_p - 1}{d}$

%	Li	C	D	F
0	0,33097	—	0,33318	0,33726
10	0,33205	—	0,33430	0,33831
20	0,33388	—	0,33589	0,33999
30	0,33564	—	0,33770	0,34176
40	0,33716	—	0,33920	0,34331
50	0,33921	—	0,34117	0,34539
60	0,34137	—	0,34301	0,34709
70	0,34303	—	0,34483	0,34882

III. $\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$

%	Li	C	D	F	g
0	0,20456	0,20475	0,20580	0,20808	0,20984
10	0,20440	0,20462	0,20565	0,20789	0,20968
20	0,20459	0,20476	0,20569	0,20799	0,20974
30	0,20469	0,20484	0,20577	0,20797	0,20972
40	0,20430	0,20464	0,20558	0,20772	0,20949
50	0,20452	0,20470	0,20553	0,20776	0,20933
60	0,20431	0,20445	0,20531	0,20742	0,20905
70	0,20400	0,20412	0,20493	0,20700	0,20855

IV. $\frac{n_p - n_1}{d \cdot p}$ (von Obermayer)

%	Li	C	D	F	g
10	0,001389	0,001393	0,001401	0,001409	0,00143
Oberm.	—	0,001412	0,001420	0,001431	—
20	0,001417	0,001418	0,001416	0,001432	0,001451
Oberm.	—	0,001415	0,001422	0,001434	—
30	0,001419	0,001421	0,001422	0,001438	0,001452
Oberm.	—	0,001413	0,001420	0,001432	—
40	0,001415	0,001417	0,001419	0,001433	0,001448
50	0,001414	0,001415	0,001417	0,001435	0,001443
60	0,001409	0,001409	0,001412	0,001428	0,001438
70	0,001403	0,001401	0,001405	0,001419	0,001429
Mittel	0,001409	0,001411	0,001413	0,001428	0,001441
v. Oberm.	—	0,001413	0,001420	0,001432	—

Nach der letzteren Tabelle (IV) erhält man also die v. Obermayer'sche Formel:

$$n_p - n_1 + d \cdot p \cdot K_1,$$

wenn K_1 gleich dem Mittelwerte der für

$$\frac{n_p - n_1}{d \cdot p}$$

gefundenen Werte gesetzt wird.

Nach Tabelle III ergiebt sich ferner

$$n_p = \sqrt{\frac{1 + 2\,d\,K_2}{1 - d\,K_2}} \text{ (Lorentz)},$$

ein ziemlich unbequemer Ausdruck, der sich in der Praxis kaum bewähren dürfte.

Im Folgenden sind die nach den letzten beiden Ausdrücken berechneten Werte für die Linie C mit unsern Beobachtungen zusammengestellt, sie geben nur angenäherte Werte.

C	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
v. Oberm.	—	1,34598	1,36187	1,37911	1,39788	1,41826	1,44052	1,46475
Lorentz	1,33107	1,34579	1,36171	1,37906	1,39805	1,41835	1,44079	1,46500
beobachtet	1,33130	1,24579	1,36201	1,37945	1,39812	1,41854	1,44039	1,46389

Strohmer fand einen linearen Ausdruck für die Beziehung zwischen n_p und d. Er gelangt nach möglichster Elimination der eventuellen Fehler zu der Formel:

$$n_D = 1{,}00698 + 0{,}32717\,d.$$

Da die von Strohmer bei seinen Versuchen beobachteten Brechungsindices der Zuckerlösungen von den unsrigen vollständig abweichen, so konnte dieser Ausdruck nicht auf seine Brauchbarkeit geprüft werden.

Aus den vorhergehenden Vergleichen der einzelnen Gesetze verschiedener Autoren geht hervor, dass n seinen Ausdruck nicht findet in einer linearen Funktion von d mit zwei Konstanten, sondern dass man mindestens eine quadratische Funktion mit drei Konstanten annehmen müsste. Setzen wir also in drei Bestimmungsgleichungen die Werte der Indices für 0 %, 30 % und 60 % ein z. B. für n_{Li}:

$$n_{Li} = 1{,}33097 = 1 \cdot a + 1 \cdot b + 1 \cdot c$$
$$n_{Li} = 1{,}37905 = a + 1{,}12935\,b + 1{,}12935^2\,c$$
$$n_{Li} = 1{,}44003 = a + 1{,}29007\,b + 1{,}29007^2\,c,$$

so ergeben sich daraus die Konstanten a, b, c für Liα und die übrigen Farben:

(Li), a = 0,99274; b = 0,312287; c = 0,025946.
(C), a = 0,98601; b = 0,321423; c = 0,023867.
(D), a = 0,99090; b = 0,315462; c = 0,026816.
(F), a = 0,99162; b = 0,318252; c = 0,027390.
(g), a = 0,98798; b = 0,324529; c = 0,027918.

Zum Vergleiche sollen die so berechneten und die beobachteten Werte von n_D in folgender Tabelle zusammengestellt werden:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
ber.	1,33318	1,34799	1,36402	1,38137	1,40031	1,42046	1,44250	1,46628
beob.	1,33318	1,34775	1,36385	1,38137	1,40016	1,42050	1,44250	1,46611
Δ	—	+24	+17	—	+15	−4	—	+17

wobei sich erst an der vierten Dezimale Fehler von höchstens zwei Einheiten ergeben.

Strohmer berechnet aus seinen Versuchen mit Benutzung der oben erwähnten Formel für destilliertes Wasser den Wert:

$$n_D = 1{,}33415 \text{ (f. } 17{,}5^0\text{)}$$

und vergleicht damit den von Rühlmann für 17,5° C. berechneten Wert $= 1{,}33312 = n_D$ und hält dieses für eine ziemlich gute Übereinstimmung. Vergleicht man den von uns berechneten Wert mit dem Rühlmann'schen, so erhält man unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten 0,00010:

17,5° C., Rühlmann: 1,33312

17,5° C., mihi: 1,33333 (v. d. Willigen 1,33327),

also auch eine genügende Übereinstimmung.

§ 5. **d als Funktion von p.** Um d als Funktion von p auszudrücken, können wir zwei Wege einschlagen. Wir haben nämlich erstens erhalten:

$$n_D = 0{,}99090 + 0{,}315462\,d + 0{,}026816\,d^2 \text{ und}$$

$$n_D = 1{,}33318 + 0{,}00139067\,p + 0{,}000007190\,p^2.$$

Setzen wir beide Ausdrücke einander gleich, so gelangen wir zu der Formel:

$$d = 1{,}00000 + 0{,}00376771\,p + 0{,}00001844\,p^2.$$

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
ber.	1,00000	1,03951	1,08257	1,12934	1,17938	1,23312	1,29006	1,35040
beob.	1,00000	1,04022	1,08322	1,12935	1,17969	1,23254	1,29007	1,35111
Δ	—	−71	−65	−1	−31	+58	−1	−71

Oder wir berechnen d wiederum direkt aus den beobachteten Zahlen und zwar nach der Methode der kleinsten Quadrate aus allen Beobachtungen.

Dann finden wir:

$$d = 1{,}00035 + 0{,}00377675\,p + 0{,}000017565\,p^2$$

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
ber.	1,00035	1,03987	1,08291	1,12946	1,17952	1,23310	1,29019	1,35079
beob.	1,00000	1,04022	1,08322	1,12935	1,17969	1,23254	1,29007	1,35111
ber. + —	+ 35	— 35	— 31	+ 11	— 17	+ 56	+ 12	— 32

Von weit grösserer praktischer Bedeutung scheint die Frage zu sein, ob sich der Prozentgehalt durch die Dichtigkeit mit einiger Genauigkeit ausdrücken lässt. Auch hier erhalten wir einigermassen brauchbare Resultate. Nehmen wir zur Berechnung 0 %, 30 % und 60 %, so erhalten wir Zahlen, welche den Prozentgehalt der Lösungen bis auf 0,25 % genau angeben. Die Formel lautet:

$$p = -407{,}962 + 563{,}785\,d - 155{,}823\,d^2$$

gegeben: 0 % 10 % 20 % 30 % 40 % 50 % 60 % 70 %
berechnet: 0,00 9,89 19,91 30,01 40,27 50,20 60,00 69,32.

Um nun möglichst bequem und schnell aus bestimmten Brechungsindices, Konzentrationsgraden und Dichtigkeiten einer Lösung eines dieser Elemente finden zu können, sind in Folgendem von Prozent zu Prozent die zugehörigen Brechungsindices und Dichten der Lösungen auf (19° C. bezogen) zusammengestellt. Die bei der Berechnung zu Grunde gelegten Formeln finden sich S. 22 und S. 31. Um die Tabelle für die Prüfung einer Lösung auf den Brechungsindex mit Hülfe des Abbe'schen Refraktometers anwendbar zu gestalten, ist unter den gemessenen Farben das Natriumlicht gewählt worden.

Durch Interpolation der beigefügten Proportionalteile ist es leicht, die genaueren Werte aufzufinden.

%	n_D	$\frac{n_D}{\Delta}$	d	$\frac{d}{\Delta}$	%	n_D	$\frac{n_D}{\Delta}$	d	$\frac{d}{\Delta}$
0	1,33318		1,00035		35	1,39066		1,15406	
		138		379			190		502
1	1,33456		1,00414		36	1,39256		1,15908	
		141		383			192		505
2	1,33597		1,00797		37	1,39448		1,16414	
		143		387			193		508
3	1,33740		1,01184		38	1,39641		1,16923	
		145		390			194		513
4	1,33885		1,01574		39	1,39835		1,17436	
		146		393			195		516
5	1,34031		1,01967		40	1,40030		1,17952	
		147		397			196		520
6	1,34178		1,02364		41	1,40226		1,18472	
		149		401			198		524
7	1,34326		1,02765		42	1,40424		1,18996	
		150		404			200		527
8	1,34476		1,03169		43	1,40624		1,19523	
		151		407			203		530
9	1,34627		1,03576		44	1,40827		1,20053	
		153		411			204		534
10	1,34780		1,03987		45	1,41031		1,20587	
		154		415			205		538
11	1,34934		1,04402		46	1,41236		1,21125	
		156		418			206		541
12	1,35090		1,04820		47	1,41442		1,21666	
		157		422			207		544
13	1,35247		1,05242		48	1,41649		1,22210	
		159		425			208		548
14	1,35406		1,05667		49	1,41857		1,22758	
		160		428			209		552
15	1,35566		1,06095		50	1,42067		1,23310	
		161		432			211		555
16	1,35727		1,06527		51	1,42278		1,23865	
		163		436			213		559
17	1,35890		1,06963		52	1,42492		1,24424	
		164		439			215		562
18	1,36054		1,07392		53	1,42707		1,24986	
		165		443			217		565
19	1,36219		1,07835		54	1,42924		1,25551	
		167		446			218		569
20	1,36386		1,08291		55	1,43142		1,26120	
		169		450			219		573
21	1,36555		1,08741		56	1,43331		1,26693	
		170		453			220		576
22	1,36725		1,09194		57	1,43581		1,27269	
		172		457			222		580
23	1,36897		1,09651		58	1,43803		1,27849	
		173		460			223		583
24	1,37070		1,10111		59	1,44026		1,28432	
		174		464			224		587
25	1,37244		1,10575		60	1,44250		1,29019	
		176		467			226		590
26	1,37420		1,11042		61	1,44476		1,29609	
		177		471			228		594
27	1,37597		1,11513		62	1,44704		1,30203	
		179		474			229		597
28	1,37776		1,11985		63	1,44933		1,30800	
		180		478			230		601
29	1,37956		1,12465		64	1,45163		1,31401	
		181		481			232		604
30	1,38137		1,12946		65	1,45395		1,32005	
		183		485			233		608
31	1,38320		1,13431		66	1,45628		1,32613	
		184		488			235		611
32	1,38504		1,13919		67	1,45863		1,33224	
		186		492			236		615
33	1,38690		1,14411		68	1,46099		1,33839	
		187		496			238		618
34	1,38877		1,14907		69	1,46337		1,34457	
		189		499			239		622
35	1,39066		1,15406		70	1,46568		1,35079	

Um die Brauchbarkeit der vorstehenden Tabelle für praktische Verwendung zu prüfen, übernahm es der II. Assistent des Physikalischen Instituts Rostock, Herr Starck, für mich eine Lösung von bestimmtem, mir jedoch unbekanntem Konzentrationsgrade herzustellen und mittels eines Pyknometers die Dichtigkeit derselben zu bestimmen. Mittels des von mir mit dem Spektrometer gefundenen Brechungsindex derselben Lösung wurden sodann Prozentgehalt und Dichtigkeit ausgewertet. Das Resultat war folgendes: Der Brechungsindex n_D bei 20,5° C. betrug 1,37498. Addiert man hierzu das 1,5fache des Temperaturkoeffizienten, der sich aus der Formel:

$$\frac{\Delta n}{\Delta T} = 0{,}000100 + 0{,}00000137\,p$$

und einer vorläufigen Ermittelung von p aus der Tabelle berechnen lässt, so bekommt man bei 19° C. als Brechungsindex die Zahl 1,37518, welchem nach der Tabelle 26,553 % entsprechen. Bezieht man den beobachteten Brechungsindex auf 16° C., bei welcher Temperatur nämlich die pyknometrischen Messungen von Herrn Starck vorgenommen waren, so erhält man für 16° C. $n_D = 1{,}37559$, welchem Index nach den obigen Tabellen die Dichtigkeit 1,11408 zukommt. Die von Herrn Starck angewandten Werte waren nun:

$$p = 26{,}5\,\%;\quad d = 1{,}11460,$$

also mit äusserst geringen Abweichungen von unserer Tabelle.

§ 6. **d als Funktion von α (Ausdehnungskoefficient).** Der Umstand, dass bei steigendem Prozentgehalt auch immer ein Steigen des Temperaturkoeffizienten im Brechungsindex wahrgenommen wurde, liess von vorneherein darauf schliessen, dass auch die Dichtigkeit bei steigender Konzentration in höherem Masse den Änderungen durch die Temperatur ausgesetzt sei, indem bereits oben (§ 4) sich zeigte, dass mit wenigen Ausnahmen eine Beziehung zwischen Dichtigkeit und Brechungsindex stattfinden müsse. Nach dieser Richtung angestellte Versuche liessen denn auch deutlich einen höheren Ausdehnungskoeffizienten bei den höheren Prozenten erkennen.

Die gefundenen mittleren Koeffizienten für 1° C., abgeleitet von dem Temperaturintervall von 12—32° C., waren folgende:

0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
0,0002060	0,0002215	0,0002505	0,0002964	0,0003182	0,0003355	0,0003463	0,0003566

Da diese Zahlen sich nur auf ein bestimmtes Temperaturintervall beziehen, so kann man ihnen natürlich nur einen relativen Wert zuschreiben; eine genauere Bestimmungsformel lässt sich aus ihnen nicht ableiten.